

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 145–157

*Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 145–157

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

Научная статья

УДК 544.6.076.32

## РАЗРАБОТКА МАКЕТА ГИБРИДНОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНОВ И АНТРАХИНОНОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И. А. Казаринов<sup>1✉</sup>, Д. Е. Воронков<sup>1</sup>, Ю. А. Киселева<sup>1</sup>, В. В. Олискевич<sup>2</sup>,  
А. Ю. Абрамов<sup>2</sup>, П. Г. Никоноров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий  
Россия, 410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Института химии, [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Воронков Данила Евгеньевич**, магистрант кафедры физической химии Института химии, [voronkoff.matrixx@gmail.com](mailto:voronkoff.matrixx@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>

**Киселева Юлия Андреевна**, студент Института химии, [jliakiseleva2604@gmail.com](mailto:jliakiseleva2604@gmail.com)

**Олискевич Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, директор, [info@sarnii.ru](mailto:info@sarnii.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>

**Абрамов Александр Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, начальник отдела, [AbramovAY85@mail.ru](mailto:AbramovAY85@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

**Никоноров Петр Геннадьевич**, кандидат химических наук, начальник лаборатории химической физики, [nikonorovpg@gmail.com](mailto:nikonorovpg@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Аннотация.** Практический интерес к проточным редокс-батареям возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Во-первых, они очень легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, более дешевая.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов в щелочных растворах. Разработаны макеты проточных батарей на основе гибридной редокс-системы (антрахинонсульфокислоты натриевая соль/ферроцианид калия и гидрохинонсульфокислоты натриевая соль/ферроцианид калия). Рабочее напряжение таких батарей составляло около 0.75 и 0.85 В соответственно.

**Ключевые слова:** проточные редокс-батареи, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны, макет проточной редокс-батареи

**Для цитирования:** Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Киселева Ю. А., Олискевич В. В., Абрамов А. Ю., Никоноров П. Г. Разработка макета гибридной проточной батареи на основе производных хинонов и антрахинонов в щелочных растворах // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 145–157. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions**

**I. A. Kazarinov<sup>1</sup>✉, D. E. Voronkov<sup>1</sup>, Yu. A. Kiseleva<sup>1</sup>, V. V. Olishevich<sup>2</sup>,  
A. Yu. Abramov<sup>2</sup>, P. G. Nikonorov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Saratov State University*

*83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

<sup>2</sup>*Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology  
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia*

**Ivan A. Kazarinov**, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Danila E. Voronkov**, voronkoff.matrix@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>

**Yuliya A. Kiseleva**, jliakiseleva2604@gmail.com

**Vladimir V. Olishevich**, info@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>

**Aleksandr Yu. Abramov**, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

**Peter G. Nikonorov**, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Abstract.** Practical interest in redox flow batteries (RFB) has arisen in recent decades due to the intensive development of alternative energy (such as solar and wind) and the regulation of peak loads in industrial electrical networks. It turns out that large-scale energy storage devices to compensate for fluctuations in solar and wind energy generation and to reduce peak loads in industrial electrical networks and power supply systems for large households are more profitable when redox flow batteries are used. Firstly, they are very easily scalable, and secondly, the energy stored in such batteries is cheaper.

In this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs in alkaline solutions was studied using cyclic voltammetry. The layouts of the flow batteries based on a hybrid redox system (anthraquinone sulfonic acid sodium salt/potassium ferrocyanide and hydroquinone sulfonic acid sodium salt/potassium ferrocyanide) were developed. The operating voltage of such RFBs was about 0.75 and 0.85 V, respectively.

**Keywords:** redox flow batteries, organic redox systems, quinones, anthraquinones, redox flow battery layout

**For citation:** Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Kiseleva Yu. A., Olishevich V. V., Abramov A. Yu., Nikonorov P. G. Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 145–157 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Рост производства электроэнергии за счет солнечной и ветровой энергии составляет в среднем 6.3% в год [1]. Между тем, в период с 2008 по 2015 г. стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, стоимость солнечных фотоэлектрических (PV) элементов на крышах – на 54%, а стоимость фотоэлектрических панелей для коммунальных предприятий – на 64% [2].

В связи с растущим вкладом возобновляемых источников энергии и распределенной выработки электроэнергии в элект-

рические сети срочно требуются передовые технологии накопления электроэнергии для преодоления временных отклонений в производстве и потреблении энергии. Для хранения электроэнергии доступно несколько устройств накопления энергии, таких как вторичные батареи (например, свинцово-кислотные, литий-ионные и проточные батареи), маховики и электрохимические суперконденсаторы [3–5]. Проточные редокс-батареи (RFB) – это специальные электрохимические системы, которые могут многократно преобразовывать и накапливать

до нескольких мегаватт-часов (МВт·ч) электрической энергии в химическую энергию и при необходимости преобразовывать химическую энергию обратно в электрическую энергию [6, 7]. К преимуществам RFB можно отнести высокую энергоэффективность, короткое время отклика, низкий саморазряд, длительный срок службы и, что наиболее важно, независимую регулируемую мощность и емкость накопителя, которые позволяют независимо увеличивать эти параметры накопителей по мере необходимости.

Благодаря технологическим достоинствам высокой входной и выходной мощности, разделению энергии и мощности, масштабируемости и функциям безопасности RFB хорошо подходят для интеграции возобновляемых источников энергии в промышленные электросети [4, 5].

Современные RFB были изобретены в 1970-х гг. Лоуренсом Таллером из Национального управления по аэронавтике и исследованию космического пространства (НАСА). Среди множества систем RFB ванадиевые (VRFB) представляют собой современные RFB, получившие коммерческое применение [8]. Однако VRFB имеют ряд технологических и экономических проблем. К ним относятся высокая стоимость компонентов, использование коррозионных электролитов, побочные реакции выделения водорода в сильноокислой среде.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей в последние годы исследователи продолжают работать над повышением их экономической эффективности и над поиском более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности хинона, антрахинона и их аналогов. Их высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы окисления и восстановления, практически исключают расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства являются наиболее

важными характеристиками для новых водных органических электролитов [9].

Поэтому целью данной работы является изучение электрохимических свойств хинонов, антрахинонов и их производных в щелочных средах для последующего использования в качестве редокс-систем проточных батарей, а также разработка макета проточной батареи на основе исследуемых органических редокс-систем.

## 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования являлись следующие органические вещества: гидрохинон ( $C_6H_4(OH)_2$ ), натриевая соль гидроксихинонсульфоновой кислоты, антрахинон, натриевая соль антрахинон-2-сульфоновой кислоты. Все исследуемые вещества были квалификации «ч.д.а.».

При проведении экспериментов использовались различные концентрации органических веществ, которые готовились растворением навесок веществ в растворе щелочи. Электрохимические измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке в инертной атмосфере аргона (марки А) при постоянном перемешивании электролита.

В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые электроды, изготовленные из графита марки ГМЗ ТУ 48-20-90-82 (ООО «Графит Сервис», Россия). Площадь электродов составляла  $2 \text{ см}^2$ . Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхности электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости, промывании раствором горячей серной кислоты (1:1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся там после предыдущего эксперимента.

В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный электрод сравнения в 1 М растворе калиевой или натриевой щелочи, потенциал которого составлял +0.088 В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения

соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

Отсек вспомогательного электрода отделялся от рабочего отсека фильтром Шотта. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

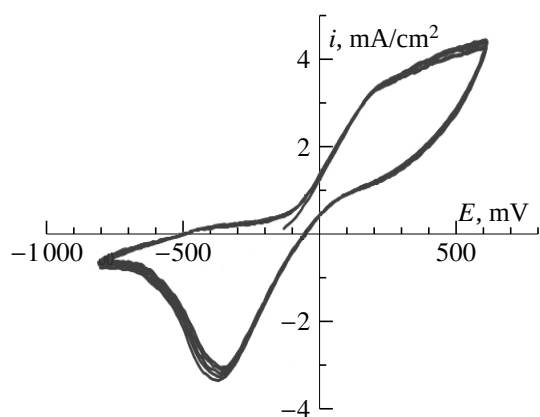
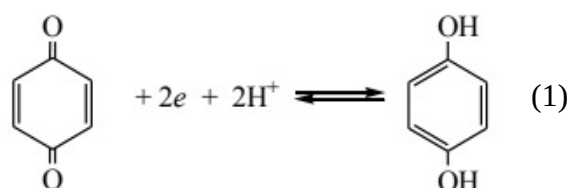
## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Электрохимическое поведение хинонов в щелочных растворах

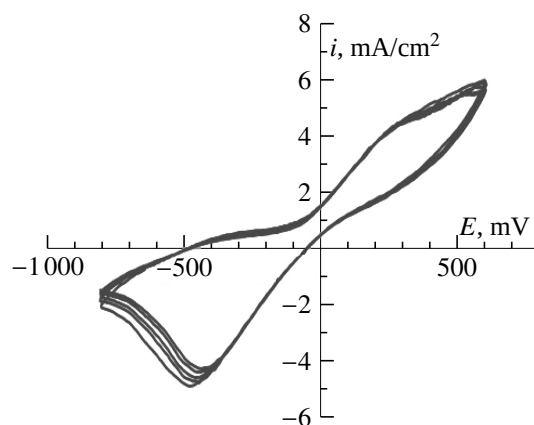
На рис. 1, а представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в 1 М растворе NaOH, содержащем 0.2 М гидрохинона при скорости развертки потенциала  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  на 1-м – 5-м циклах. Как видно, в области потенци-

алов от  $-500$  до  $600$  мВ наблюдается рост анодного тока, связанный с окислением гидрохинона. Отсутствие максимума анодного тока на анодной ветви вольтамперограммы связано с наложением на процесс окисления гидрохинона при высоких значениях потенциала тока кислородной реакции (выделения кислорода).

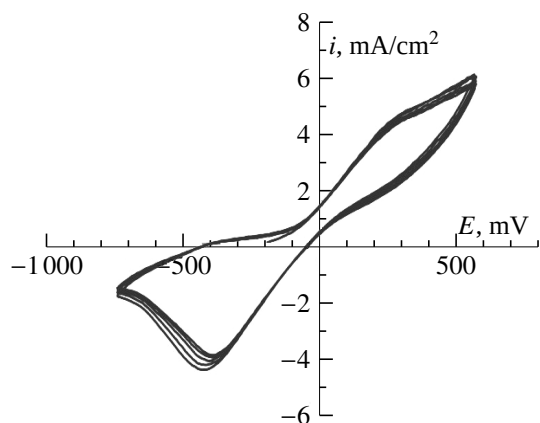
На обратном ходе вольтамперограммы в области потенциалов  $-50$ – $700$  мВ наблюдается четкий катодный пик тока, связанный с восстановлением хинона по реакции



a/a



b/b



в/с

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.2 М растворе гидрохинона в 1 М NaOH на графитовом электроде при скорости развертки потенциала,  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ : а – 5, б – 10, в – 15 на 1-м – 5-м циклах

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the processes taking place in 0.2 M solution of hydroquinone in 1 M NaOH on the graphite electrode at the potential sweep rate of: a –  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , b –  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , c –  $15 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  for 1st – 5th cycles

С увеличением скорости развертки потенциала до 10 и 15 мВ·с<sup>-1</sup> вольтамперограммы сохраняют вид (рис. 1, б, в), наблюдается увеличение скорости электрохимических реакций. Следует также отметить, что в указанных условиях наблюдается высокая электрохимическая обратимость редокс-системы на основе гидрохинона в 1 М растворе NaOH.

Таким образом, раствор гидрохинона в щелочном электролите может быть использован в качестве редокс-системы в макете проточной батареи.

### 2.2. Электрохимическое поведение натриевой соли антрахинонсульфокислоты в щелочных растворах

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы графитового электрода в 1 М растворе NaOH в присутствии 0.005 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты при различных скоростях развертки потенциала. На вольтамперограммах графитового электрода наблюдается пара хорошо выраженных пиков.

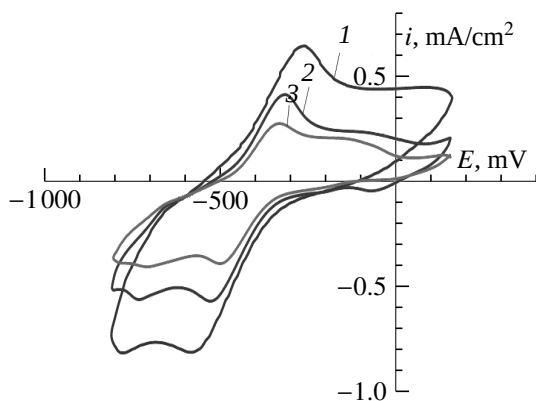
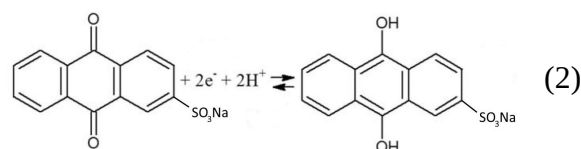


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы 0.005 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH на графитовом электроде при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Fig. 2. Cyclic voltammograms of 0.005 M sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution on the graphite electrode at various potential sweep rates, mV/s: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

В области потенциалов от -500 до 150 мВ присутствует одна двухэлектронная волна анодного окисления натриевой

соли антрахинонсульфокислоты, на обратном ходе развертки потенциала в области потенциалов от -150 до -800 мВ имеется пик катодного восстановления анодных продуктов, свидетельствующий об обратимом характере процесса в исследуемой системе, протекающего по реакции



Данные пики не пропадают и при малых скоростях развертки потенциала, что указывает на высокую устойчивость образовавшихся частиц.

При увеличении концентрации соли в щелочном растворе до 0.2 М наблюдается увеличение скорости процессов как в анодной, так и в катодной областях (рис. 3). Аналогичные закономерности наблюдаются и в 0.01 М растворе натриевой соли антрахинонсульфокислоты.

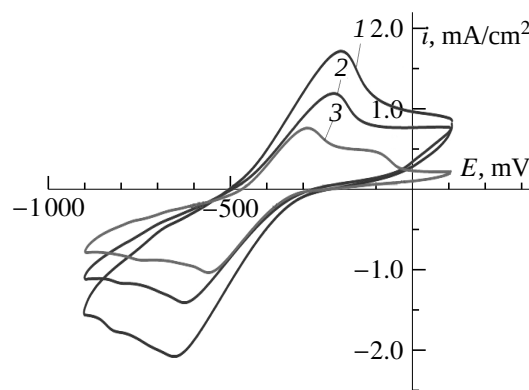


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы 0.02 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH на графитовом электроде при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 0.02 M sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution on the graphite electrode at different potential sweep rates, mV/s: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Из представленных рисунков видно, что скорость анодных и катодных процессов в исследуемых электрохимических системах зависит и от скорости развертки потенциала. При этом наблюдается и соответ-

ствующее смещение потенциалов максимума токов. Обработка полученных результатов в координатах  $i_p-v^{1/2}$  в соответствии с уравнением Рэнделса – Шевчика [10] представлена на рис. 4.

Видно, что наблюдается прямопропорциональная зависимость максимумов анодного и катодного токов от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе анодных и катодных процессов в исследуемой электрохимической системе.

На рис. 5 приведены циклические вольт-амперные кривые, снятые на графитовом

электроде в 0.005 (а), 0.01 (б) и 0.02 М (в) растворах натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты в 1.0 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на 1-м – 5-м циклах.

Анализ представленных рисунков показывает, что с ростом числа циклов редокс-превращений щелочных растворов натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты на графитовом электроде наблюдается хорошая воспроизводимость и обратимость анодных и катодных процессов. Аналогичные результаты были получены при изучении электрохимических превращений хинонов, антрахинонов и их производных в растворах серной кислоты [1].

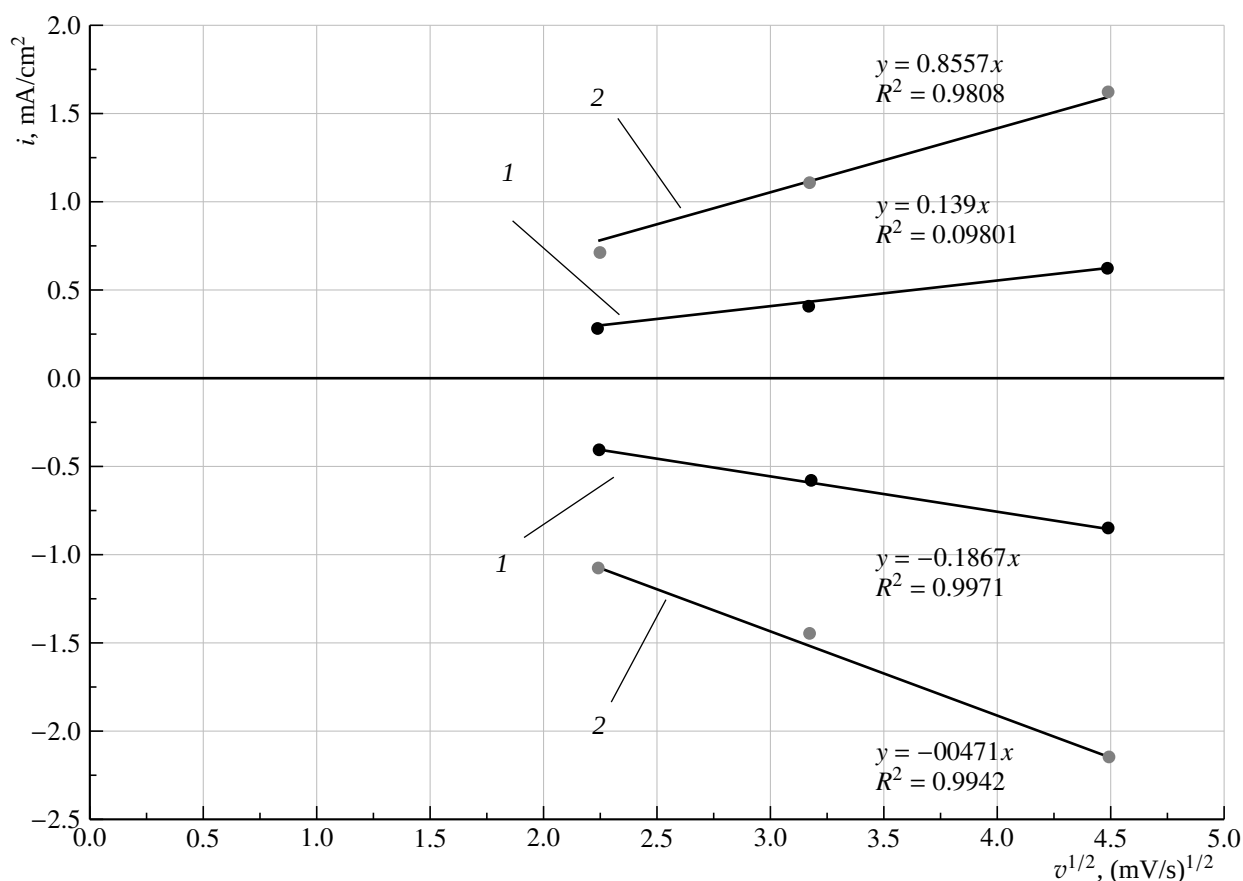


Рис. 4. Зависимость плотности тока максимума анодного окисления и катодного восстановления натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты на графитовом электроде в 1.0 М растворе NaOH от корня квадратного из скорости развертки потенциала при различной концентрации соли в электролите, М: 1 – 0.005, 2 – 0.02

Fig. 4. Dependence of the current density of the anodization maximum and cathodic reduction of sodium salt of anthraquinone sulfonic acid on the graphite electrode in 1.0 M NaOH solution on the square root of the potential scan rate at various salt concentrations in the electrolyte, M 1 – 0.005, 2 – 0.02

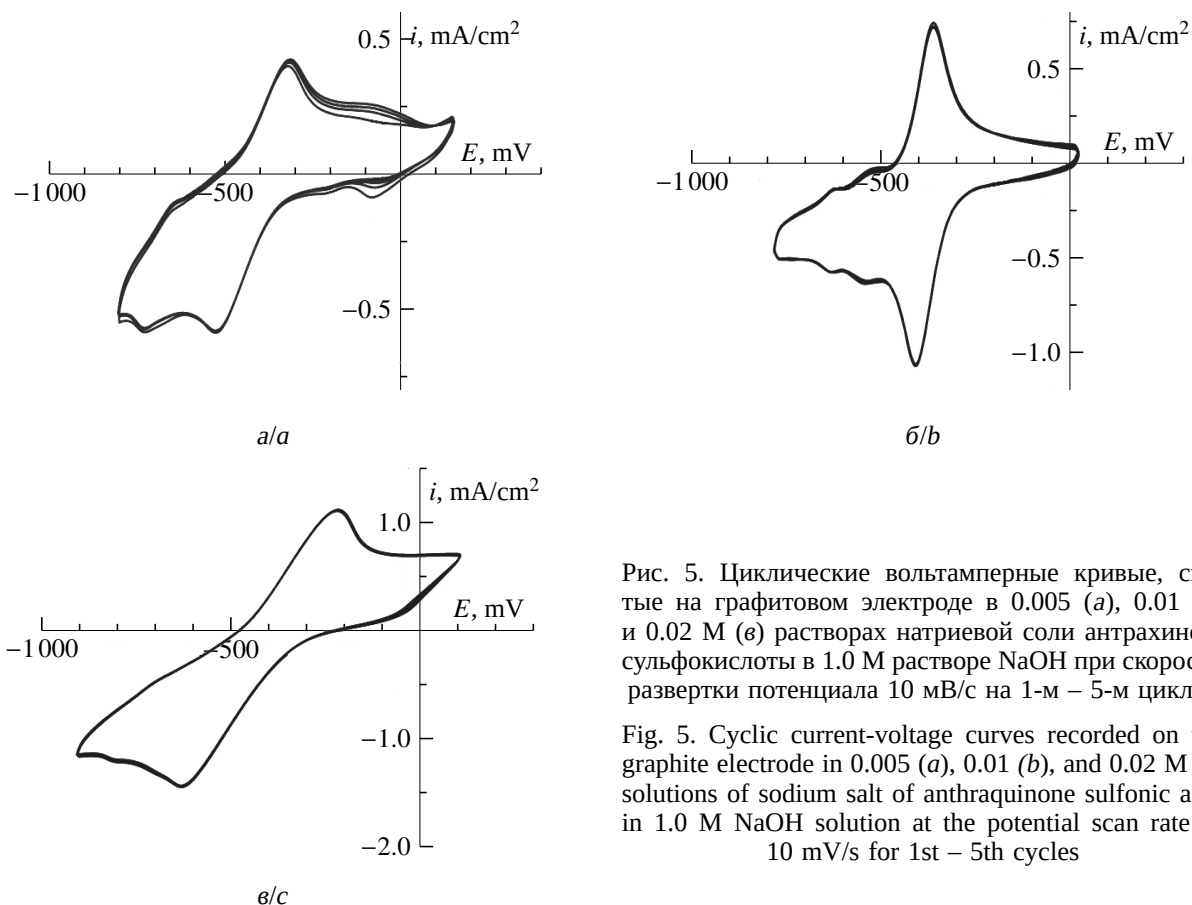


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые, снятые на графитовом электроде в 0.005 (а), 0.01 (б) и 0.02 М (в) растворах натриевой соли антрахинон-сульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на 1-м – 5-м циклах

Fig. 5. Cyclic current-voltage curves recorded on the graphite electrode in 0.005 (a), 0.01 (b), and 0.02 M (c) solutions of sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution at the potential scan rate of 10 mV/s for 1st – 5th cycles

В таблице представлены результаты интегрирования вольтамперных кривых анодных и катодных процессов в исследуемых электрохимических системах при различных концентрациях соли и скоростях развертки потенциала. Анализ полученных данных также подтверждает хорошую кулонов-

скую обратимость в исследуемой редокс-системе. Кроме того, наблюдается увеличение анодной и катодной емкостей при увеличении концентрации натриевой соли антрахинонсульфокислоты в щелочном электролите и с уменьшением скорости развертки потенциала.

Результаты интегрирования вольтамперных кривых анодных и катодных процессов, протекающих на графитовом электроде в 1.0 М растворе NaOH при различных концентрациях соли и скоростях развертки потенциала

**Table.** Results of integration of current-voltage curves of anodic and cathodic processes which take place on the graphite electrode in 1.0 M NaOH solution at various salt concentrations and potential scan rates

Концентрация соли, М	$v = 5 \text{ мВ/с}$		$v = 10 \text{ мВ/с}$		$v = 20 \text{ мВ/с}$	
	$Q_a$ , мКл/см <sup>2</sup>	$Q_k$ , мКл/см <sup>2</sup>	$Q_a$ , мКл/см <sup>2</sup>	$Q_k$ , мКл/см <sup>2</sup>	$Q_a$ , мКл/см <sup>2</sup>	$Q_k$ , мКл/см <sup>2</sup>
0.005	19±2	22±2	14±1	17±2	12±1	13±1
0.01	21±2	26±2	19±2	21±2	13±1	17±2
0.02	35±3	48±4	30±3	37±4	23±2	27±3

### 3. РАЗРАБОТКА МАКЕТОВ ГИБРИДНЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

#### 3.1. Макет гибридной редокс-проточной батареи на основе натриевой соли антрахинонсульфоокислоты

При разработке макета гибридной проточной батареи использовались следующие редокс-системы: в качестве отрицательного электролита – натриевая соль антрахинонсульфоокислоты в 1 М растворе КОН, в качестве положительного электролита – ферроцианид калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  в 1 М растворе КОН.

Исследования проводились в макете ячейке проточной редокс-батареи, принципиальная схема которой приведена на рис. 6, и включает в себя 2 резервуара с электролитами, 2 насоса, 2 электрода в катодном и анодном пространстве электрохимической ячейки, разделенных катионообменной мембраной. Ячейка была снабжена специальным отверстием для циркуляции через рабочий электролит аргона с целью удаления

из ячейки кислорода и создания анаэробных условий.

В данном макете объем анодного и катодного отсеков составлял 720 мл. В качестве электродов использовали графитовые пластины ( $S = 25 \text{ см}^2$ ). Анодный и катодный отсеки отделялись друг от друга с помощью катионообменной мембраны МК-40.

Первоначально методом циклической вольтамперометрии подтвердили, что раствор натриевой соли антрахинонсульфоокислоты в щелочной среде подвергается обратимому двухэлектронному восстановлению/окислению с четко выраженными анодными и катодными пиками, имеющими небольшое разделение пиков (рис. 7).

На рис. 8 представлена циклическая вольтамперограмма 0.04 М раствора ферроцианида калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . ЭДС одной ячейки такого макета проточной батареи составляла около 0.75 В.

На рис. 9 приведены зарядные и разрядные кривые исследуемого макета редокс-

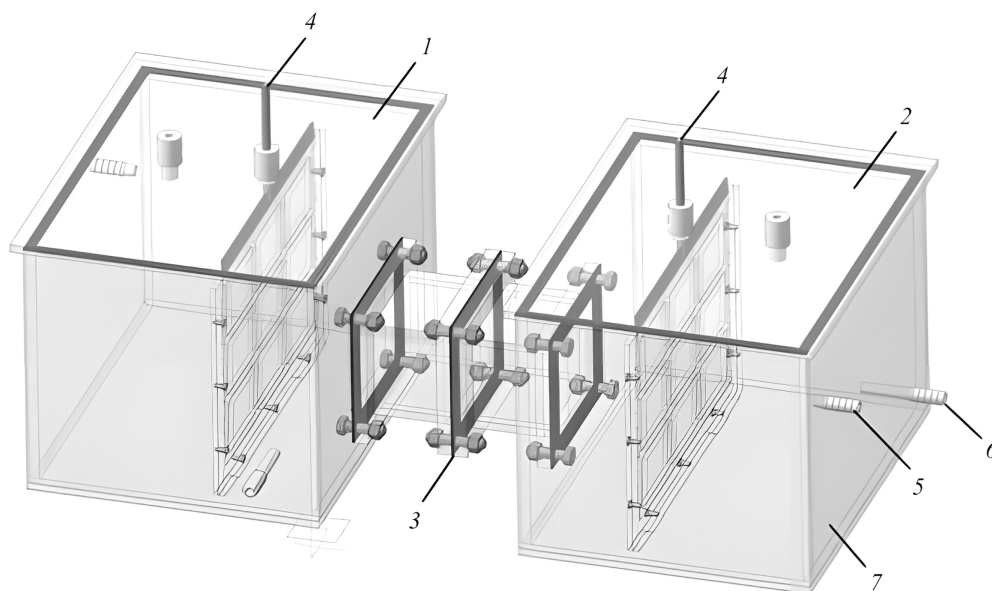


Рис. 6. Схема макета проточного редокс- элемента в разобранном виде: 1 – катодное отделение; 2 – анодное отделение; 3 – ионообменная мембрана; 4 – графитовые электроды; 5 – проход для выхода электролита; 6 – проход для подачи электролита; 7 – корпус макета редокс проточной батареи

Fig. 6. Disassembled layout diagram of the redox flow element: 1 – cathode compartment; 2 – anode compartment; 3 – ion-exchange membrane; 4 – graphite electrodes; 5 – passage for electrolyte flowing out; 6 – passage for electrolyte supply; 7 – case of the redox flow battery layout



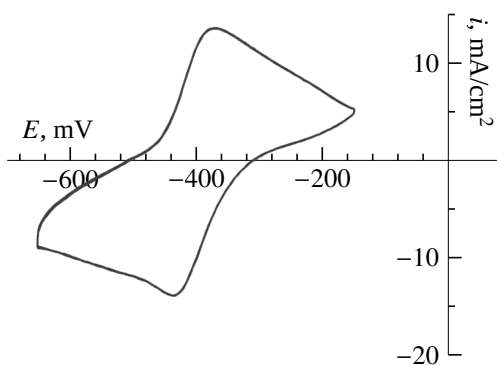


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма 0.02 М раствора натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 7. Cyclic voltammogram of 0.02 M anthraquinone sulfonic acid sodium salt solution in 1 M KOH solution at the potential scan rate of  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

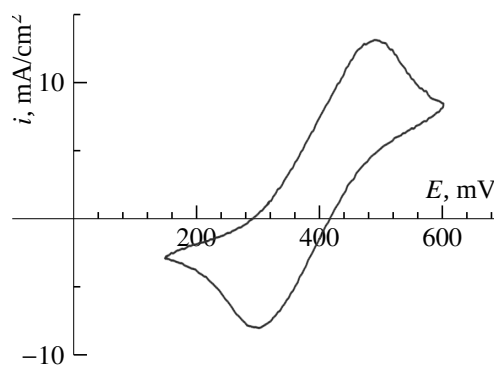


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы 0.04 М раствора ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 8. Cyclic voltammograms 0.04 M solution of potassium ferrocyanide  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in 1 M KOH solution at the potential scan rate of  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

проточного элемента при различных плотностях токов заряда: 25, 10 и  $5 \text{ мА}/\text{см}^2$  в течение 3 часов. Разрядная кривая снималась при плотности тока  $5 \text{ мА}/\text{см}^2$ .

Как видно из рис. 9, при заряде напряжение быстро увеличивается и выходит почти на постоянное значение. При разряде проис-

ходит постепенное уменьшение напряжение и выход кривой на постоянную величину.

Для выяснения природы наблюдаемого эффекта – значительного увеличения зарядного напряжения при увеличении зарядного тока – на рис. 10 приведена зависимость зарядного напряжения проточной ре-

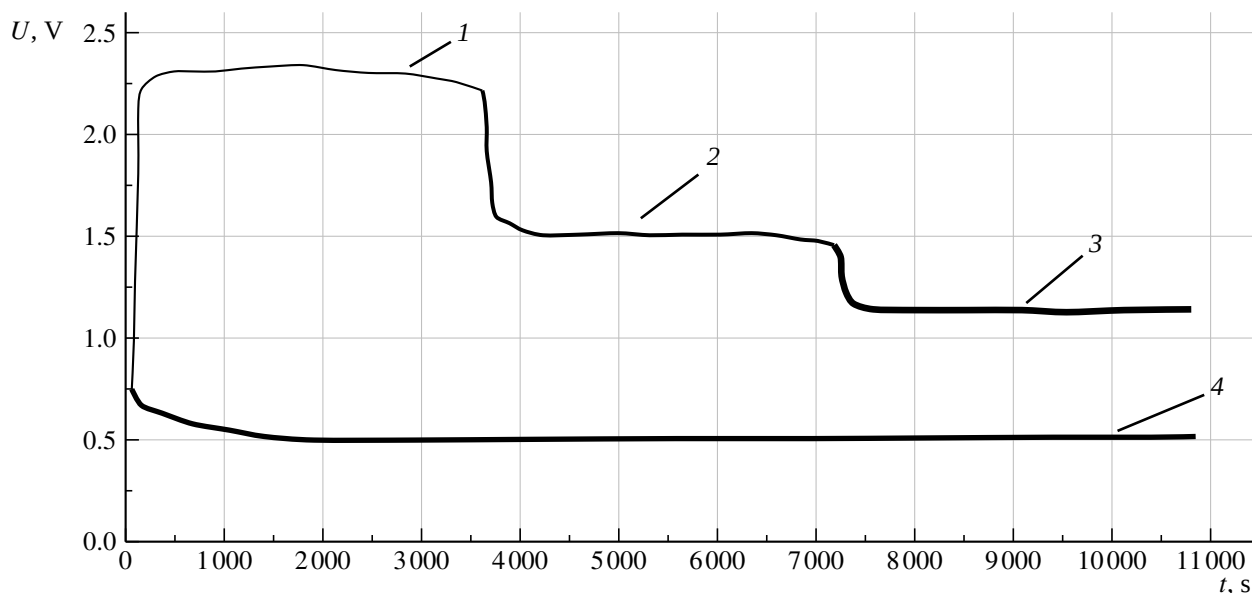


Рис. 9. Зарядные и разрядные кривые исследуемого макета редокс-проточного элемента при различных плотностях токов заряда,  $\text{мА}/\text{см}^2$ : 1 – 25; 2 – 10, 3 – 5, 4 – разряд при  $5 \text{ мА}/\text{см}^2$

Fig. 9. Charge and discharge curves of the studied redox flow element layout at different densities of the charge current,  $\text{мА}/\text{см}^2$ : 1 – 25, 2 – 10, 3 – 5, 4 – discharge at  $5 \text{ мА}/\text{см}^2$

докс-ячейки от логарифма плотности тока заряда. Из рисунка следует, что наклон данной зависимости значительно превышает известные тафелевские зависимости, величина которых составляет 1.723 В/порядок тока. Это может быть следствием высокого внутреннего сопротивления ячейки, которое в основном определяется сопротивлением катионообменной мембраны.

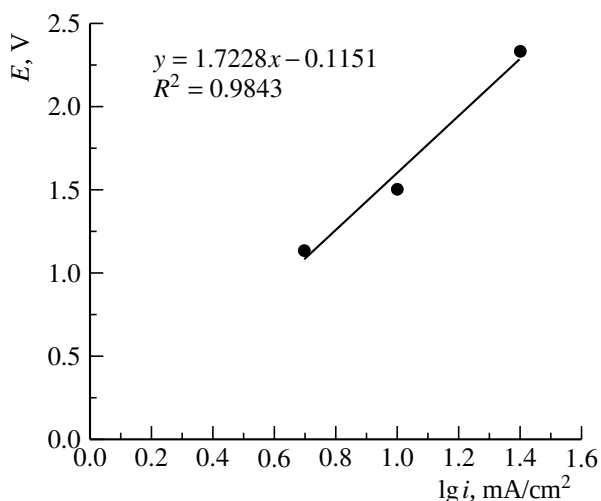


Рис. 10. Зависимость зарядного напряжения проточной редокс-ячейки от плотности тока заряда

Fig. 10. Dependence of the charging voltage of the redox flow cell on the density of the charge current

Подтверждением этого вывода служит следующий эксперимент: при замыкании электродов на постоянную нагрузку напряжение в системе почти пропорционально уменьшалось. После того как нагрузка снималась, напряжение возвращалось на прежний уровень (ЭДС). Сопротивление нагрузки менялось от нескольких Ом до нескольких тысяч Ом. Это позволило нам убедиться в том, что данная система работает и результаты воспроизводимы. Дальнейшая оптимизация макета проточной редокс-ячейки требует подбора мембран с меньшим сопротивлением, например протонопроводящих мембран.

На рис. 11 представлена фотография лабораторного макета редокс-проточной батареи на основе натриевой соли антрахинонсульфонокислоты (анолит) и ферроцианида ка-

лия (католит) в щелочных растворах с тремя рабочими ячейками.

### 3.2. Макет гибридной редокс-проточной батареи на основе натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты

В данном макете окислительно-восстановительной проточной батареи в качестве отрицательного электрода использовался 0.2 М раствор натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты в 1 М растворе гидроксида натрия. В качестве положительного электрода – 0.4 М раствор ферроцианида калия в 1 М растворе гидроксида натрия. Электрод представляет собой графитовую ткань площадью 600 см<sup>2</sup>. Катодное и анодное пространство разделено протонообменной мембраной Nafion 117 площадью 14.5 см<sup>2</sup>. Объем электролита каждой полуячейки составлял 3 л.

Теоретическое количество электричества составляет 32.2 А·ч и рассчитано по формуле

$$Q = n \cdot F \cdot c \cdot V,$$

где  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $c$  – концентрация активного вещества, М;  $V$  – объем раствора полуячейки, л.

В результате электрохимической реакции на катоде происходит процесс восстановления гексацианоферрата III калия до гексацианоферрата II калия, на аноде – окисление натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты до натриевой соли хинонсульфонокислоты при разряде и обратная реакция при заряде.

Заряд окислительно-восстановительной проточной батареи из трёх ячеек проводился постоянным током 140 мА. Время полного цикла заряда батареи ёмкостью 32.2 А·ч при данном значении тока составляет ~230 ч. Напряжение трёх ячеек, соединённых параллельно, при заряде оставалось на уровне ~0.85 В.

Перед каждым этапом заряда проводилось измерение напряжения разомкнутой цепи, которое в среднем составляет 0.80–0.85 В



Рис. 11. Лабораторный макет редокс-проточной батареи на основе натриевой соли и антрахинонсульфокислоты (анолит) и ферроцианида калия (католит) в щелочных растворах с тремя рабочими ячейками

Fig. 11. Laboratory layout of the redox flow battery with three working cells based on sodium salt and anthraquinone sulfonic acid (anolyte) and potassium ferrocyanide (catholyte) in alkaline solutions

для одной ячейки. При последовательном соединении трёх ячеек НРЦ составляет  $\sim 2.5$  В.

Практическое напряжение соответствует теоретическому, что является положи-

тельной стороной. Циклические вольтамперограммы натриевой соли гидрохинонсульфокислоты и ферроцианидом калия представлены на рис. 12.

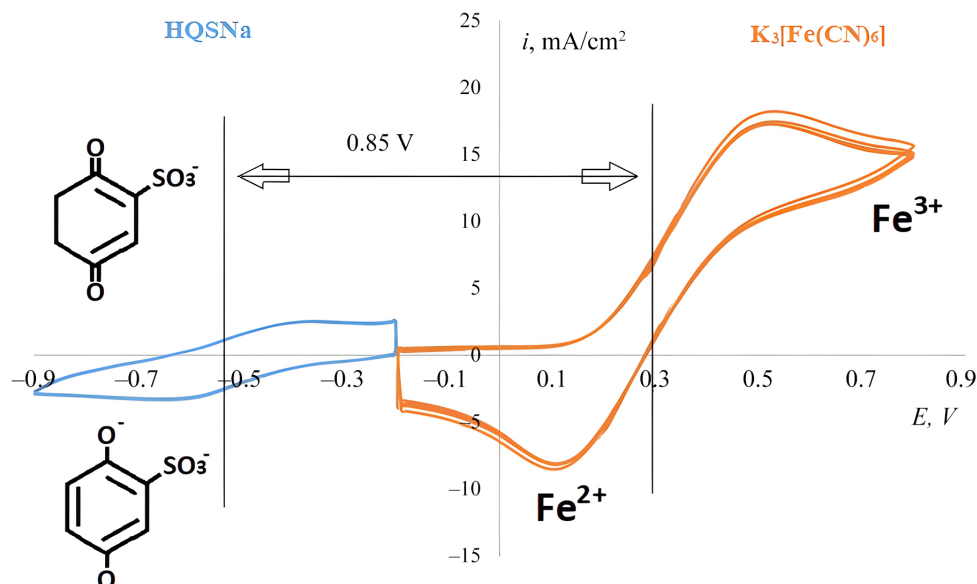


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы натриевой соли гидрохинонсульфокислоты (голубой) и ферроцианида калия (оранжевый) (цвет онлайн)

Fig. 12. Cyclic voltammograms of sodium salt of hydroquinone sulfonic acid (blue) and potassium ferrocyanide (orange) (color online)

На рис. 13 приведены разрядные кривые исследуемых макетов гибридных редокс-проточной батарей, в которых редокс-проточные ячейки соединялись по последовательной (2) и параллельной (3) схемам. Для сравнения приведена разрядная кривая одной проточной ячейки (1).

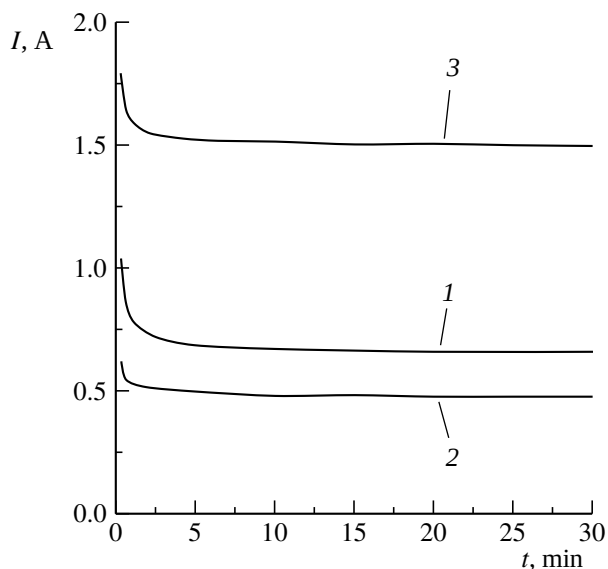


Рис. 13. Разрядные кривые макета гибридной редокс-проточной батареи, В: 1 – одна ячейка при напряжении 0.85; 2 – три ячейки с последовательным соединением при напряжении 2.5; 3 – три ячейки с параллельным соединением при напряжении 0.85

Fig. 13. Discharge curves of the hybrid redox flow battery layout, V: 1 – one cell at the voltage of 0.85; 2 – three cells connected in series at the voltage of 2.5; 3 – three cells connected in parallel at the voltage of 0.85

Ток разряда при напряжении, близком к равновесному, для одной ячейки составил 65 мА (напряжение 0.85 В); для трёх ячеек, соединённых последовательно, – 47 мА (напряжение 2.5 В); для трёх ячеек, соединённых параллельно, – 149 мА (напряжение 0.85 В).

## ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение хинонов, антрахинонов и их аналогов в щелочных растворах с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.

2. Показана хорошая обратимость редокс-системы на основе натриевой соли антрахинонсульфокислоты в растворах 1.0 М NaOH с концентрацией антрахинона 0.005–0.02 М на графитовом электроде.

3. Установлена прямолинейная зависимость токов максимума вольтамперных кривых от квадратного корня из скорости развертки потенциала в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевича, что свидетельствует о диффузионном контроле электрохимических реакций в изученных органических редокс-системах на основе хинонов, антрахинонов и их солей сульфированных производных в щелочных растворах.

4. Показано, что органические соединения – хиноны, антрахиноны и их аналоги – имеют высокий потенциал для использования в проточных редокс-батареях за счёт своих электрохимических свойств, относительно невысокую стоимость и экологически безопасны.

5. Разработаны макеты щелочных проточных батарей на основе гибридной редокс-системы (антрахинонсульфокислоты натриевой соль/ферроцианид калия и гидрохинон-сульфокислоты натриевой соль/ферроцианид калия). Рабочее напряжение таких RFB составляло около 0.75 и 0.85 В соответственно.

Показано, что важнейшим элементом конструкции проточной батареи на основе органических редокс-систем является разделительная ионопроводящая мембрана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo J., Hu B., Hu M., Zhao Y., Liu T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage // ACS Energy Letters. 2019. Vol. 4, № 9. P. 2220–2240.  
2. Obama B. The irreversible momentum of clean

energy // Science. 2017. Vol. 355. P. 126–129. <https://doi.org/10.1126/science.aam6284>

3. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices // Science. 2011. Vol. 334 (6058). P. 928–935.

4. Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M. C. W., Lu X., Choi D., Lemmon J. P., Liu J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, № 5. P. 3577–3613.

5. Soloveichik G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 20. P. 11533–11558.

6. De León C. P., Frías-Ferrer A., González-García J., Szánto D. A., Walsh F. C. Redox flow cells for energy conversion // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 160. P. 716.

7. Divya K. C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems – An overview // *Electr. Power Syst. Res.* 2009. Vol. 79, iss. 4. P. 511–520.

8. Wang W., Luo Q., Li B., Wei X., Li L., Yang Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and

Development // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, № 8. P. 970–986.

9. Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85. <https://doi.org/1018500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

10. Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Годяева М. В., Олискевич В. В., Никоноров П. Г., Талаловская Н. М., Абрамов А. Ю. Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных – потенциальных редокс-систем для проточных батарей // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

#### REFERENCES

1. Luo J., Hu B., Hu M., Zhao Y., Liu T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, no. 9, pp. 2220–2240.

2. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://doi.org/10.1126/science.aam6284>

3. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, 2011, vol. 334 (6058), pp. 928–935.

4. Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M. C. W., Lu X., Choi D., Lemmon J. P., Liu J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.*, 2011, vol. 111, no. 5, pp. 3577–3613.

5. Soloveichik G. L. Flow Batteries : Current Status and Trends. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, no. 20, pp. 11533–11558.

6. De León C. P., Frías-Ferrer A., González-García J., Szánto D. A., Walsh F. C. Redox flow cells for energy conversion. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 716.

7. Divya K. C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems – An overview. *Electr. Power Syst. Res.*, 2009, vol. 79, iss. 4, pp. 511–520.

8. Wang W., Luo Q., Li B., Wei X., Li L., Yang Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 970–986.

9. Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olskevich V. V., Ostroumov I. G. Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85 (in Russian). <https://doi.org/1018500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

10. Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Godyaeva M. V., Olskevich V. V., Nikonorov P. G., Talalovskaya N. M., Abramov A. Yu. Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>